

1 / 1 WPAT - ©Derwent

AN - 1999-420212 [36]
XA - C1999-123695
TI - Polyoxymethylene copolymer-based dye preparation for molding, gives good workability and low formaldehyde emission
DC - A25 A60 A82
PA - (TICO-) TICONA GMBH
(TICN) TICONA GMBH
IN - DISCH S; ECKARDT P; HOFFMOCKEL M; MUECK K; REUSCHEL G
NP - 6
NC - 84
PN - **DE19803227** A1 19990729 DW1999-36 C09D-017/00 4p *
AP: 1998DE-1003227 19980127

WO9937709 A1 19990729 DW1999-37 C08K-005/00 Ger
AP: 1999WO-EP00451 19990126
DSNW: AL AM AU AZ BA BB BG BR BY CA CN CU CZ EE GD GE HR
HU ID IL IN IS JP KG KP KR KZ LC LK LR LT LV MD MG MK MN MX
NO NZ PL RO RU SG SI SK SL TJ TM TR TT UA US UZ VN YU
DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS
LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

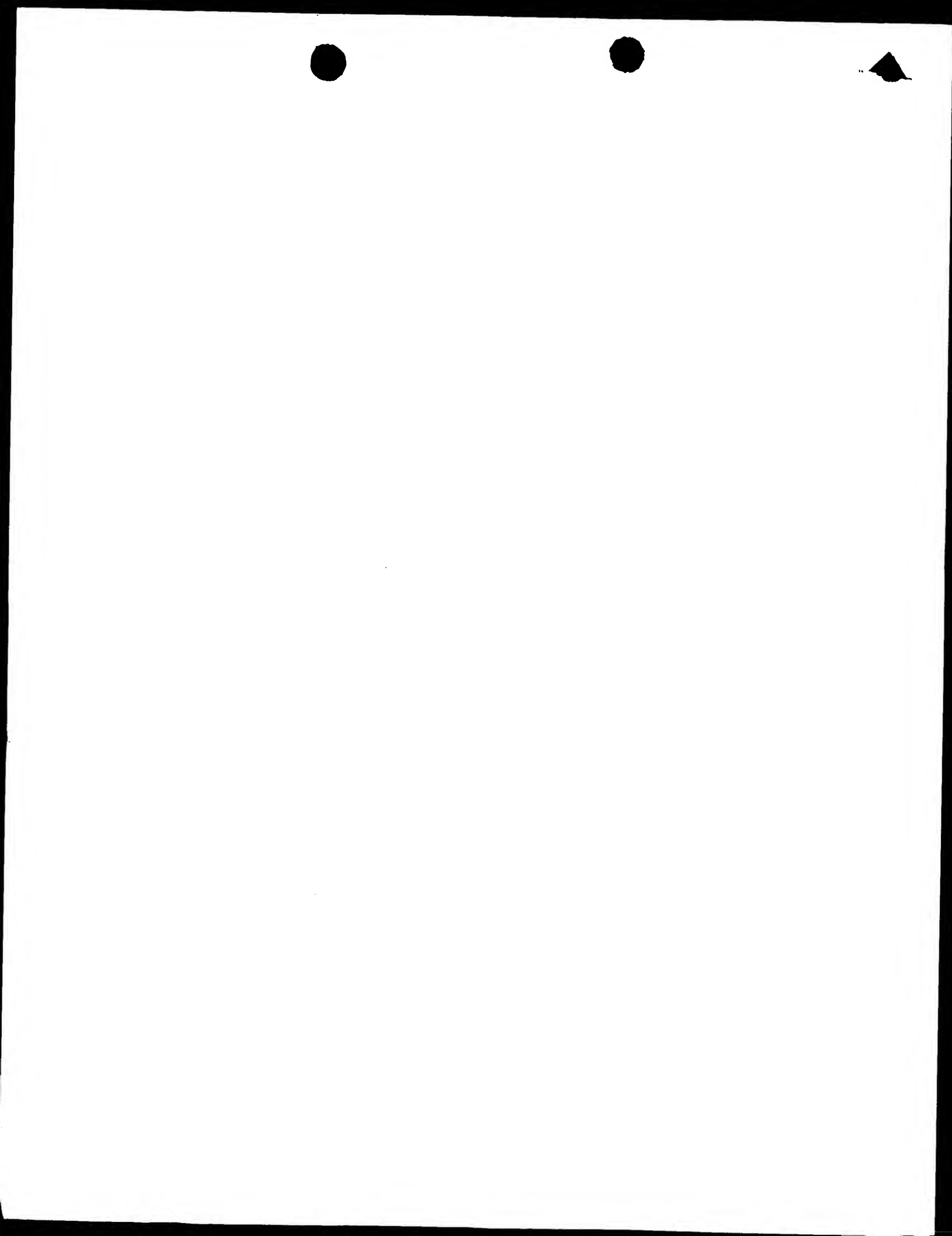
AU9926215 A 19990809 DW2000-01 C08K-005/00
FD: Based on WO9937709
AP: 1999AU-0026215 19990126

EP1051442 A1 20001115 DW2000-59 C08K-005/00 Ger
FD: Based on WO9937709
AP: 1999EP-0906199 19990126; 1999WO-EP00451 19990126
DSR: DE FR GB

US6306940 B1 20011023 DW2001-65 C08K-005/3492
FD: Based on WO9937709
AP: 1999WO-EP00451 19990126; 2000US-0600945 20000725

JP2002501098 W 20020115 DW2002-07 C08L-059/00 15p
FD: Based on WO9937709
AP: 1999WO-EP00451 19990126; 2000JP-0528620 19990126

PR - 1998DE-1003227 19980127
IC - C08K-005/00 C08K-005/3492 C08L-059/00 C09D-017/00 C08J-003/22
C08K-005/06 C08K-005/16 C08L-059/04
AB - DE19803227 A



NOVELTY - Polyoxymethylene copolymer-based dye preparation

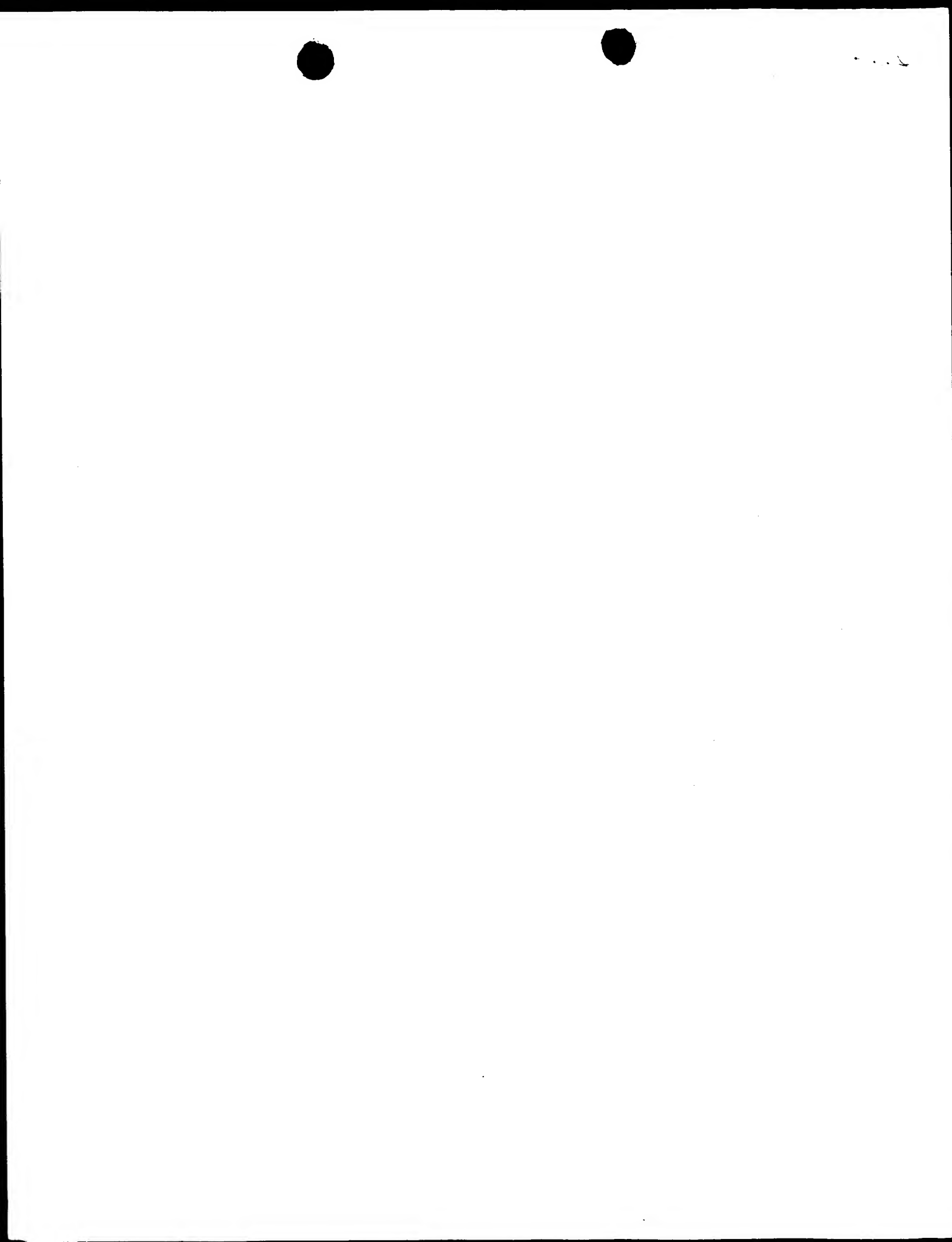
DETAILED DESCRIPTION - Dye preparation comprises:

- (i) 15-80 (20-60, especially 20-45) wt.% colorant from carbon black and (in)organic pigments;
- (ii) 2-15 (2-10, especially 4-10) wt.% nitrogen-containing stabilizers;
- (iii) 0-15 (0-10, especially 3-5) wt.% dispersion aids;
- (iv) remainder polyoxymethylene copolymer (POM); and optionally
- (v) UV stabilizers and other conventional additives.

USE - For producing colored POM granulates, molding compositions and molded articles (all claimed).

ADVANTAGE - The preparation gives good workability and low formaldehyde emission.(Dwg.0/0)

- MC** - CPI: A05-H02A A08-A01B A08-E02 A08-E04 A08-M03
- UP** - 1999-36
- UE** - 1999-37; 2000-01; 2000-59; 2001-65; 2002-07
- UE4** - 2001-11; 2002-01



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 03 227 A 1**

21 Aktenzeichen: 198 03 227.7
22 Anmeldetag: 27. 1. 98
43 Offenlegungstag: 29. 7. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 09 D 17/00
C 08 L 59/04
C 08 J 3/22
// C 09 K 15/30, 15/16,
15/22, B 01 F 17/00,
17/42

DE 198 03 227 A 1

71 Anmelder:
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

72 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

56 Entgegenhaltungen:

JP 60-0 86 155
JP 50-0 50 460
JP 08-2 08 946
JP 05-2 15 914

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie
4. Aufl., Bd. 19, S. 230 (1980);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Farbmittelzubereitungen zur Einfärbung von POM-Formmassen

57 Farbmittelzubereitungen aus leichtfließendem Polyoxymethylen-Copolymer als Carrier, 15-80 Gew.-% Farbmittel, 2-15 Gew.-% stickstoffhaltigem Stabilisator und 0-15 Gew.-% Dispergierhilfe zum Einfärben von Granulaten oder Formmassen aus Polyoxymethylen (POM) und zur Herstellung von farbigen Spritzgußteilen oder farbigen Extrudaten aus POM. Die mit dieser Farbmittelzubereitung hergestellten Produkte sind besonders stabil bei der Verarbeitung und weisen sehr niedrige Formaldehyd-emissionen auf.

DE 198 03 227 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbmittelzubereitungen, die besonders zum Einfärben von Formmassen aus Polyoxymethylen (POM) und zur Herstellung von farbigen Spritzgußteilen oder farbigen Extrudaten aus POM geeignet sind. Die damit hergestellten Produkte sind besonders stabil bei der Verarbeitung und weisen sehr niedrige Formaldehydemissionen auf.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen zur Herstellung von eingefärbten POM-Granulaten, -Formmassen oder -Formteilen sowie POM-Formmassen, welche die Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen in entsprechenden Anteilen enthalten.

Seit ihrer Markteinführung vor etwa 30 Jahren haben sich Polyoxymethylene als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau und in der Elektroindustrie findet POM breite Anwendung. Beispiele hierfür sind in den anwendungstechnischen Broschüren der POM-Hersteller zu finden.

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften besteht das Bedürfnis, Polyoxymethylene auch für Sichtteile einzusetzen und für das Material weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Hierfür ist es aber oft erforderlich, das Material optisch, d. h. farblich anzupassen. Zu diesem Zweck werden den POM-Formmassen Farbmittel in Form von Pigmenten oder polymerlöslichen Farbstoffen beigemischt.

Pigmente und Farbstoffe sind in den meisten Fällen staubend und neigen zur Verklumpung und zur Agglomeratbildung und sind daher oft nicht rieselfähig. Aus diesem Grunde lassen sich reine Farbmittel nur mit sehr hohem Aufwand homogen in Kunststoffe einarbeiten. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Farbeindrucks ist jedoch eine homogene Verteilung des Farbmittels im Kunststoff besonders wichtig. Die Farbmittel werden daher üblicherweise zunächst in hoher Konzentration, meist unter Verwendung von zusätzlichen Dispergierhilfen, in polymere Trägermaterialien, auch Carrier genannt, eingemischt. Die so erhaltene Farbmittelzubereitung, auch Masterbatch oder Farbmittelkonzentrat genannt, wird dann dem einzufärbenden Kunststoff beigemischt, um schließlich den gewünschten Farbeindruck zu erzielen.

Es ist nun allgemein bekannt (Damm, W. und Herrmann, E., in Gächter, Müller; 3. Ausgabe 1989, S. 730), daß gerade POM besonders schwierig einzufärben ist. Die Empfindlichkeit dieses Materials gegen Fremdstoffe, besonders wenn diese säurehaltig sind oder saure Gruppen aufweisen, was bei Farbmitteln oft der Fall ist, führt dazu, daß bei der Verarbeitung Materialabbau mit nachfolgender Formaldehydfreisetzung auftreten kann, was die Einsetzbarkeit des Materials zur Herstellung von Formteilen stark beeinträchtigt. Aus den genannten Gründen kann bisher nur eine begrenzte Anzahl von Farbmitteln zur Einfärbung von POM verwendet werden, ohne daß eine Beeinträchtigung der Produkt- und Materialeigenschaften erfolgt.

Es wird seit langem versucht, diese Nachteile zu umgehen. In JP-07053770 ist beschrieben, wie Pigmente unter Verwendung von langkettigen primären Alkoholen in Polyolefin als Trägermaterial eingemischt werden, um ein Farbkonzentrat zur Einfärbung einer Vielzahl von kommerziellen Polymeren zu erhalten. In mehreren anderen Schriften (JP-02281046, US-4810733, US-4624983, JP-60086155) wird ebenfalls die Verwendung von Polyolefinen als Carrier für Pigmente beschrieben.

In JP-04077528 wird die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente beschrieben. Hier werden dem Ge-

misch zusätzlich noch Polyamid 6 und Borsäureester als Dispergiermittel beigemischt. In KR-9308188 ist der Einsatz von POM als Carrier für Leitfähigkeitsruß beschrieben.

Obwohl die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente wie oben angegeben bereits bekannt ist, wurde bislang dem bestehenden Mangel der chemischen Instabilität und nachfolgenden Formaldehydabspaltung bei der Verarbeitung und aus Formteilen nicht abgeholfen. Mit den bislang üblichen Farbmittelkonzentraten gelingt es nicht zuverlässig, emissionsarme Formteile herzustellen.

Es waren daher Farbmittelzubereitungen zu entwickeln, die einerseits eine sehr gute Dispergierung der Farbmittel in POM garantieren, andererseits aber die bislang hierbei beobachteten Formaldehydemissionen wesentlich vermindern.

Die Aufgabe wird durch Farbmittelzubereitungen gelöst, die POM als Trägermaterial und neben den erforderlichen Farbmitteln noch Stabilisatoren und gegebenenfalls Dispergierhilfen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen bestehen aus leichtfließendem POM-Copolymerisat als Carrier für 15–80 Gew.-%, bevorzugt 20–60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–45 Gew.-% Farbmittel, 2–15 Gew.-%, bevorzugt 2–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4–10 Gew.-% stickstoffhaltigem Stabilisator und 0–15 Gew.-%, bevorzugt 0–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–5 Gew.-% Dispergierhilfen. Das POM kann dabei noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise UV-Stabilisatoren etc., enthalten. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei auf 100 Gew.-% Farbmittelzubereitung.

Als leichtfließendes POM-Copolymerisat wird erfindungsgemäß ein Oxymethylen-Copolymer verwendet, das im allgemeinen 0,6–15 Mol.-%, bevorzugt 0,8–12 Mol.-% und besonders bevorzugt 1–10 Mol.-% Oxyethylen-Einheiten als Cobausteine im POM-Copolymerisat enthält und einen MFI von 9–50 g/10 min, bevorzugt 13–35 g/10 min und besonders bevorzugt von 25–35 g/10 min aufweist. An Stelle eines einzelnen POM-Copolymerisats ist auch eine Mischung von verschiedenen, unterschiedlich zusammengesetzten Polyoxymethylen-Copolymeren verwendbar.

Als Farbmittel können beliebige anorganische Pigmente wie Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau und andere, organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone und andere, oder Ruß entweder einzeln oder als Gemisch oder zusammen mit polymerlöslichen Farbstoffen eingesetzt werden. Überraschend zeigt sich nämlich, daß durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Farbmittelzubereitung, die Auswahl der Farbmittel nicht mehr auf herkömmliche besonders für POM geeignete Farbmittel beschränkt ist.

Als stickstoffhaltige Stabilisatoren sind vorteilhaft Triamino-1,3,5-Triazin und seine Derivate, Melamin-Formaldehydkondensate, Polyamide, Dicyandiamid, Allantoin und seine Derivate sowie Hydantoin und seine Derivate einzeln oder in Kombination verwendbar.

Als Dispergierhilfe können, einzeln oder in Kombination, Polyalkylenoxide, beispielsweise Polyethylenglykol (PEG), Alkali- oder Erdalkalisalze oder Salze anderer zweiwertiger Metallionen, z. B. Zn^{2+} , von langkettigen Fettsäuren, beispielsweise Stearate, Laurate, Oleate, Behenate, Montanate und Palmitate sowie Amidwachs, Montanwachs oder Olefinwachs verwendet werden. Bevorzugte Dispergierhilfen sind dabei Polyalkylenoxide hoher Molmasse, insbesondere Polyethylenglykol mit einer Molmasse über 25000, Amid-, Montan- oder Olefinwachs sowie Magnesium- und Calciumstearate oder -hydroxystearate.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können durch einfaches Vermischen der Komponenten hergestellt werden. Mit allgemein üblichen und bekannten Verfahren

wie Granulierung, Extrusion, Kneten etc. können die Farbmittelzubereitungen dann in POM-Formmassen eingearbeitet werden. Der Anteil der Farbmittelzubereitung im eingefärbten POM-Formteil hängt dabei von der Farbtintensität der gewählten Farbmittel und dem gewünschten Farbeindruck ab. Prinzipiell sind alle Mischungsverhältnisse denkbar.

Es ist auch möglich, die Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen, d. h. die Farbmittel, den Stabilisator und gegebenenfalls die Dispergierhilfe, in entsprechenden Anteilen direkt in POM-Formmassen einzuarbeiten. Derart hergestellte eingefärbte Formmassen weisen gegenüber bekannten POM-Formmassen bereits eine bessere Stabilität und eine deutlich geringere Formaldehydemission auf.

Die Erfindung betrifft deshalb auch Polyoxymethylenformmassen, die 0,2–1,5 Gew.-% Farbmittel, 0,02–0,3 Gew.-% stickstoffhaltigen Stabilisator und 0,05–0,75 Gew.-% Dispergierhilfe enthalten.

Besonders vorteilhaft ist jedoch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen als Masterbatch zur Einfärbung von Granulaten oder Formmassen aus POM. Daraus hergestellte Formteile weisen im Vergleich zu den derzeit handelsüblichen Produkten die niedrigste Formaldehydemission auf. Besonders überraschend ist dabei, daß unter Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen die Formaldehydemission aus eingefärbten POM-Formteilen noch erheblich geringer ist als die Formaldehydemission aus POM-Formteilen, in die vergleichbare Anteile an Farbmittel, Stabilisator und Dispergierhilfe direkt eingebracht wurden.

Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Pigmentmischungen verwendet:

Pigmentmischung (1): bestehend aus 53 Gew.-% Titandioxid, 39 Gew.-% Renolschwarz, 6,3 Gew.-% Titanorange und 1,7 Gew.-% Ekeke Rot.

Pigmentmischung (2): bestehend aus: 69,4 Gew.-% Titandioxid, 14,8 Gew.-% Renolschwarz, 14,2 Gew.-% Titanorange und 1,6 Gew.-% Renolbraun.

Als handelsübliches POM-Copolymer wurde Hostaform der Ticona GmbH, Frankfurt, verwendet.

Beispiel 1

Handelsübliches UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurde mit einem erfindungsgemäßen Farbmaterbatch im Gewichtsverhältnis 24 : 1 gemischt. Aus dieser Mischung wurden im Spritzguß Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Die Formaldehydemission aus diesen Platten wurde nach einer Lagerdauer von 24 h entsprechend der Prüfvorschrift VDA 275 bestimmt. Das Masterbatch hatte die folgende Zusammensetzung:

25 Gew.-% Pigmentmischung (1)

5 Gew.-% Melamin

5 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 35 000.

65 Gew.-% POM-Copolymer mit einem MFI von 28 g/10 min.

Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 9,7 mg/kg

Vergleichsbeispiel 1

Handelsübliches UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurde mit einem derzeit üblichen Farbmaterbatch im Gewichtsverhältnis 24 : 1 gemischt. Wie in Beispiel 1 wurden aus dieser Mischung Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt

und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Das Masterbatch hatte die folgende Zusammensetzung:

25 Gew.-% Pigmentmischung (1)

0,5 Gew.-% sterisch gehindertes Phenol

0,5 Gew.-% Calciumcitrat

74 Gew.-% POM-Copolymer mit einem MFI von 28 g/10 min.

Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 300 mg/kg.

Beispiel 2

Handelsübliches UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurde mit einem erfindungsgemäßen Farbmaterbatch im Gewichtsverhältnis 29 : 1 gemischt. Wie in Beispiel 1 wurden aus dieser Mischung Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Das Masterbatch hatte die folgende Zusammensetzung:

30 Gew.-% Pigmentmischung (2)

8 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 35 000

2 Gew.-% Magnesiumstearat

5 Gew.-% Allantoin

55 Gew.-% POM-Copolymer mit einem MFI von 27 g/10 min.

Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 3,0 mg/kg.

Vergleichsbeispiel 2a

In handelsübliches, UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurden 0,94 Gew.-% der Pigmentmischung (2) durch Granulierung eingearbeitet: Wie in Beispiel 1 wurden aus dem so erhaltenen Granulat Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 202 mg/kg.

Vergleichsbeispiel 2b

In handelsübliches, UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurden folgende Zusätze durch Granulierung eingearbeitet: 0,94 Gew.-% Pigmentmischung (2) 0,27 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 35 000 0,07 Gew.-% Magnesiumstearat 0,17 Gew.-% Allantoin.

Wie in Beispiel 1 wurden aus dem so erhaltenen Granulat Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 25 mg/kg.

Beispiel 3

Handelsübliches UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurde mit einem erfindungsgemäßen Farbmaterbatch im Verhältnis 29 : 1 gemischt. Wie in Beispiel 1 wurden aus dieser Mischung Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Das Masterbatch hatte die folgende Zusammensetzung:

60 Gew.-% Pigmentmischung (2)

10 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 35 000

4 Gew.-% Allantoin

26 Gew.-% POM-Copolymer mit einem MFI von 30 g/10 min

Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 8,4 mg/g.

Handelsübliches UV-stabilisiertes POM-Copolymer wurde mit einem erfindungsgemäßen Farbmasterbatch im Verhältnis 29 : 1 gemischt. Aus dieser Mischung wurden im Spritzguß Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Wie in Beispiel 1 wurden aus dieser Mischung Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und nach 24 h Lagerdauer deren Formaldehydemission bestimmt. Das Masterbatch hatte die folgende Zusammensetzung:

60 Gew.-% Pigmentmischung (2) 10
6 Gew.-% Magnesiumstearat
4 Gew.-% Allantoin
30 Gew.-% POM-Copolymer mit einem MFI von 27 g/10 min 15

Der Emissionswert der Spritzplatten betrug 6,2 mg/kg.

Patentansprüche

1. Farbmittelzubereitung aus 15–80 Gew.-%, bevorzugt 20–60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–45 Gew.-% Farbmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ruß, anorganische Pigmente und organische Pigmente, 2–15 Gew.-%, bevorzugt 2–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4–10 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Stabilisators, 0–15 Gew.-%, bevorzugt 0–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–5 Gew.-% Dispergierhilfe sowie, additiv zu 100 Gew.-% Farbmittelzubereitung, aus leichtfließendem Polyoxymethylen-Copolymer, das gegebenenfalls noch UV-Stabilisatoren und andere übliche Zusatzstoffe enthält. 20
2. Farbmittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stickstoffhaltiger Stabilisator jeweils einzeln oder in Kombination Triaminotriazin oder ein davon abgeleitetes Derivat, Dicyandiamid, Allantoin, Hydantoin, Melamin-Formaldehydkondensat oder ein Polyamid verwendet wird. 25
3. Farbmittelzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils einzeln oder in Kombination als Dispergierhilfe Polyoxyalkylen hoher Molmasse, Amidwachs, Olefinwachs, Montanwachs oder ein Zink-, Alkali- oder Erdalkalisalz von langkettigen Fettsäuren verwendet wird. 30
4. Farbmittelzubereitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils einzeln oder im Gemisch als Dispergierhilfe Polyethylenglykol hoher Molmasse, Magnesiumstearat, Magnesiumhydroxystearat, Calciumstearat oder Calciumhydroxystearat verwendet wird. 35
5. Farbmittelzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß jeweils einzeln oder im Gemisch mit anderen Farbmitteln als Farbmittel Titandioxid, Titanorange, Ultramarinblau, Kobaltblau, Eke-Rot, Rhenolschwarz, Rhenolbraun, ein Phthalocyanin oder ein Anthrachinon verwendet wird. 40
6. Verwendung einer Farbmittelzubereitung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von eingefärbten Polyoxymethylengranulaten, -formmassen oder -formteilen. 45
7. Polyoxymethylenformmasse 60
enthaltend
0,2–1,5 Gew.-% Farbmittel, 0,02–0,3 Gew.-% stickstoffhaltigen Stabilisator und 0,05–0,75 Gew.-% Dispergierhilfe.